

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

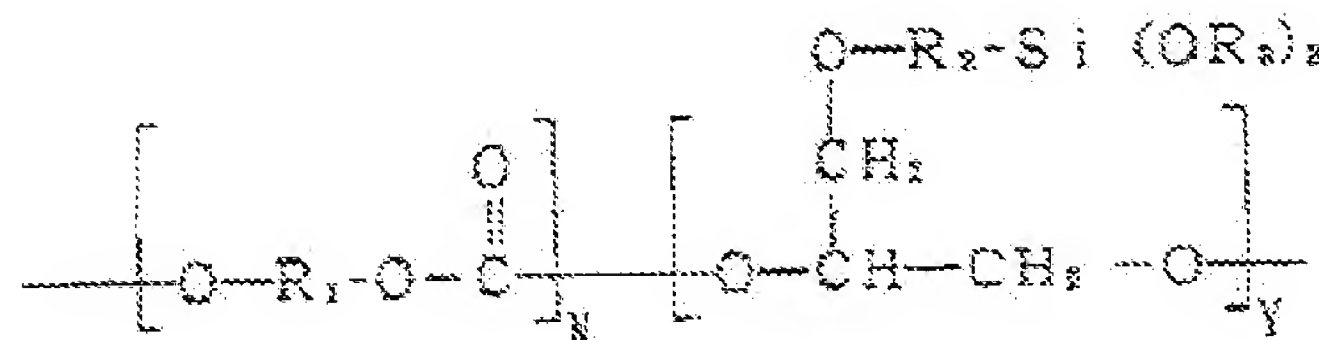
PUBLICATION NUMBER : 10010791
PUBLICATION DATE : 16-01-98

APPLICATION DATE : 27-06-96
APPLICATION NUMBER : 08167206

APPLICANT : FUJI XEROX CO LTD;

INVENTOR : MUKOYAMA NAOTAKA;

INT. CL. : G03G 9/113 G03G 9/087 G03G 15/08



TITLE : ELECTROSTATIC LATENT IMAGE
DEVELOPING CARRIER, DEVELOPER
AND IMAGE FORMING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhesion of a carrier to a core material, the impact resistance, the wear resistance and the toner contamination resistance by providing a resin coating layer containing a specific polycarbonate compound on the core material.

SOLUTION: An electrostatic latent image developing carrier has the resin coating layer containing the polycarbonate compound expressed by a formula on the core material. In the formula, R_1 is a 2-valent alkylene group or an aryl group, R_2 is a 1-5C 2-valent alkylene group and R_3 is a 1-3C alkyl group. And $\text{N}:\text{Y}=1:1$ to $1:0.01$ and $\text{N}=30-5000$. A well-known magnetic material is used as the core material. Concretely, a magnetic oxide particle such as an iron powder, magnetite, ferrite and a dispersed particle obtained by dispersing the powder in a thermoplastic resin or thermosetting resin are enumerated. The core material having 10-500 μm , more preferably 30-150 μm average particle diameter is used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 3 G	9/113		G 0 3 G	9/10	3 5 2
	9/087			15/08	5 0 7 L
	15/08	5 0 7		9/08	3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L （全 10 頁）

(21)出願番号	特願平8－167206	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22)出願日	平成8年(1996) 6 月27日	(72)発明者	阿形 岳 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	山本 保夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	三上 正人 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 （外2名） 最終頁に続く

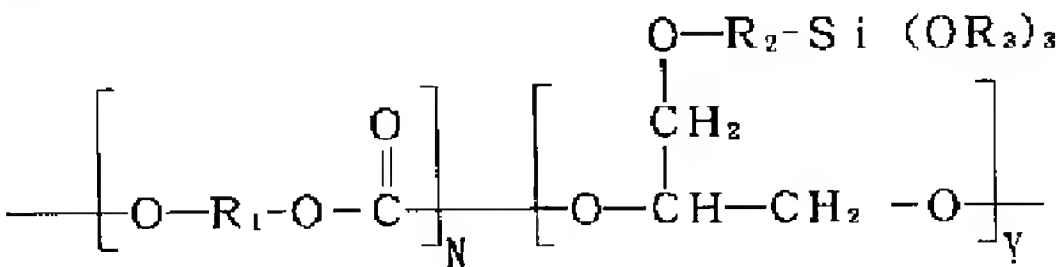
(54)【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア、現像剤及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 芯材との密着性、耐衝撃性、耐磨耗性に優れ、トナーに対する耐汚染性を有し、環境変動や長時間連続使用に対しても安定した帯電付与能力を有し、画像のムラやカブリのない良好な画像を提供することのできる静電潜像現像用キャリア、現像剤及び画像形成方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 芯材上に下記一般式（1）で示されるポリカーボネート化合物を含有する樹脂被覆層を有することを特徴とする静電潜像現像用キャリアである。

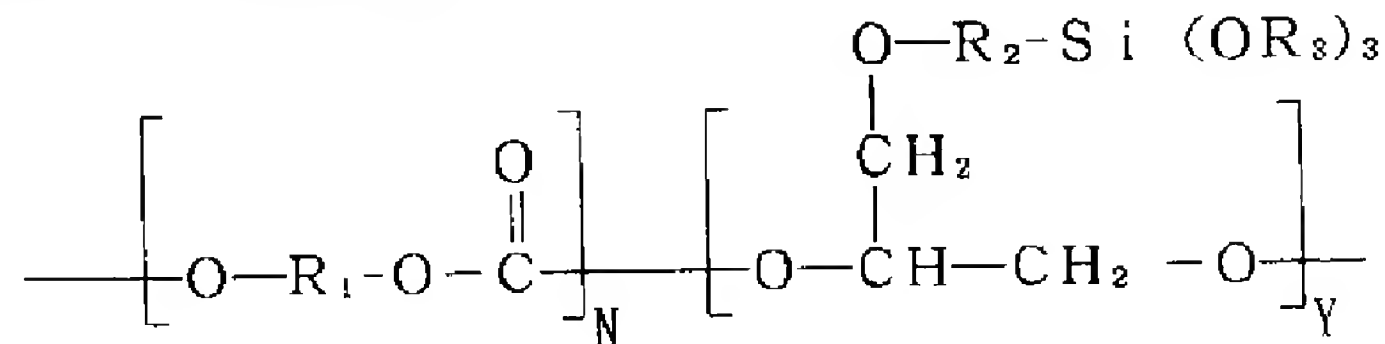
【化1】



R₁ : 2 価のアルキレン基、アリール基
R₂ : 炭素数 1 ～ 5 の 2 価のアルキレン基
R₃ : 炭素数 1 ～ 3 のアルキル基
N: Y = 1 : 1 ～ 1 : 0. 0 1、 N = 3 0 ～ 5 0 0 0

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯材上に、下記一般式(1)で示されるポリカーボネート化合物を含有する樹脂被覆層を有する



R_1 : 2価のアルキレン基、アリール基
 R_2 : 炭素数1~5の2価のアルキレン基
 R_3 : 炭素数1~3のアルキル基
 $\text{N}:\text{Y} = 1:1 \sim 1:0.01$ 、 $\text{N} = 30 \sim 5000$

【請求項2】 請求項1記載のキャリアと、トナーとからなる静電潜像現像剤。

【請求項3】 現像剤担持体上の現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、請求項2記載の現像剤を用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するのに使用する静電潜像現像用キャリア、現像剤、及び、画像形成方法に関する。

【0002】

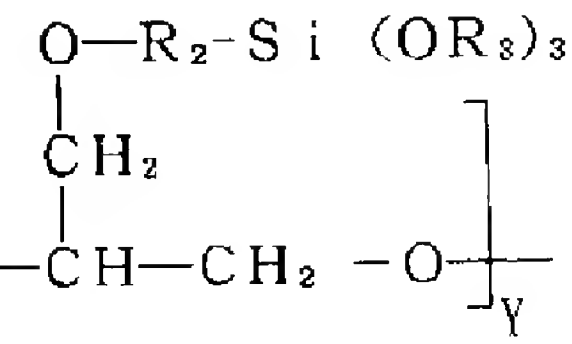
【従来の技術】従来、電子写真法は、感光体や静電記録体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーと呼ばれる静電性微粒子を付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。この現像において、キャリアと呼ばれる担体粒子とトナー粒子とからなる二成分現像剤を用い、両者を混合して相互に摩擦帯電させ、トナーに適当量の正又は負の電荷を付与している。

【0003】キャリアは、一般に表面に被膜層を有するコートキャリアと、表面に被膜層を有しない非コートキャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、コートキャリアの方が優れているため、種々のコートキャリアが開発され、実用化されている。

【0004】コートキャリアに要求される特性は種々あ

ことを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【化1】



るが、トナーに適度な帯電性(電荷量や電荷分布)を付与すること、トナーの適切な帯電性を長期にわたって維持すること、このために要求される耐衝撃性、耐磨耗性、そして湿度や温度等の環境変化に対してもトナーの帯電性を変化させないことが特に重要であり、種々のコートキャリアが提案されている。

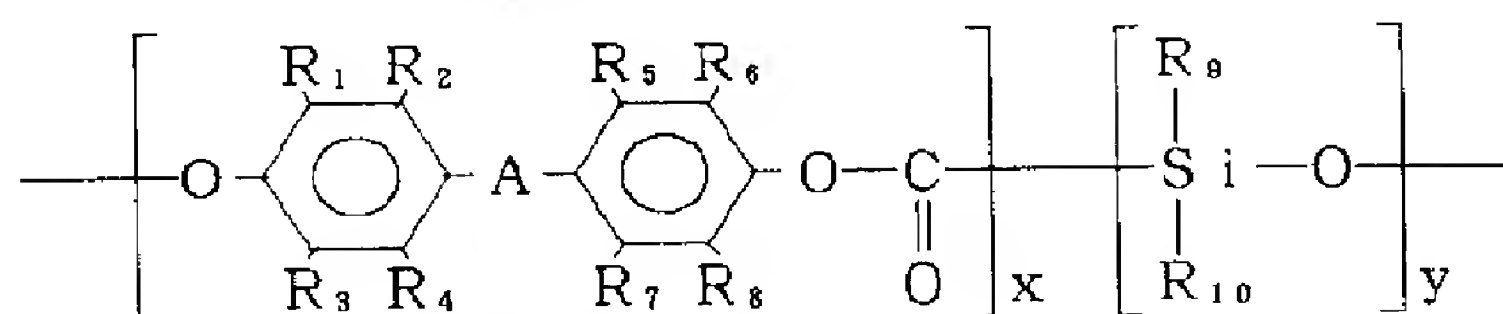
【0005】例えば、コートキャリアの耐衝撃性、耐磨耗性を向上させる方法の一つとして芯材表面に種々のカップリング剤を適用し、芯材とコート層との密着性を上げる方法が特開昭59-200259号公報に、また、帯電制御剤を含有する粒子を機械的力でコア材に被覆することが特開昭64-29858号公報に記載されている。

【0006】これらの方法を用いると、コア材とコート層との密着性については改善されるが、その際に帯電制御機能を有する物質が用いられるため、この物質に起因して環境変動により帯電量が大きく変化し、実機においては時間の経過に伴いトナー成分がキャリアに付着するなどの問題が挙げられる。

【0007】また、特開平7-84413号公報には、下記一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンポリカーボネートブロック共重合体を含有する樹脂で磁性体粒子を被覆したキャリアが記載されている。

【0008】

【化2】



x 及び y は共重合割合を示す。

【0009】このキャリアは、前記結着樹脂の採用により、キャリアの耐衝撃性、トナーへの帯電付与安定性が改善され、現像性、現像剤寿命が優れていると記載されているが、前記結着樹脂に対してさらに種々のカップリング剤を使用して芯材に被覆してコートキャリアを作製

しても、芯材とコート層との密着性を上げることができず、また、トナー汚染性についても、実機において経時劣化が認められ、満足できるものではなかった。特に、フルカラートナーを用いた場合、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加により、現

像剤の安定性が低下し、長期の使用に耐えうるものではなく、画像のカブリや濃度ムラを生ずるなどの問題があった。

【0010】上記のように、現像剤の寿命を十分に延長させるために必要な、密着性、耐衝撃性、耐トナー汚染性などに優れたキャリアコート材は、未だ見いだされてはいない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の問題を解消し、キャリアの芯材との密着性に優れ、耐衝撃性、耐磨耗性を有し、トナーに対する汚染性などに効果のある、長寿命の静電潜像現像用キャリア、現像

剤及び画像形成方法を提供しようとするものである。また、本発明は、カラートナーとともに用いるのに適した静電潜像現像用キャリアを提供しようとするものである。

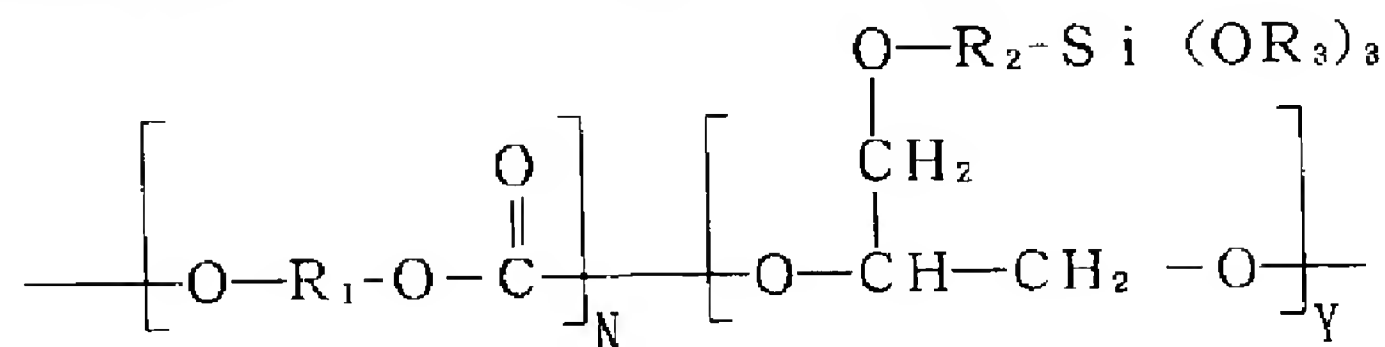
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

(1) 芯材上に、下記一般式(1)で示されるポリカーボネート化合物を含有する樹脂被覆層を有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【0013】

【化3】



R_1 : 2価のアルキレン基、アリール基

R_2 : 炭素数1～5の2価のアルキレン基

R_3 : 炭素数1～3のアルキル基

$\text{N}:\text{Y} = 1:1 \sim 1:0.01$ 、 $\text{N} = 30 \sim 5000$

【0014】(2) 磁性材料粒子を芯材としてそのまま使用したことを特徴とする上記(1)記載の静電潜像現像用キャリア。

(3) 磁性材料粉末を結着樹脂中に分散した粒子を芯材として使用したことを特徴とする上記(1)記載の静電潜像現像用キャリア。

【0015】(4) 原料のポリカーボネート樹脂及びグリシジルオキシ基含有シランカップリング剤を溶解する有機溶媒中で相間移動触媒の存在下で反応させた上記(1)記載のポリカーボネート化合物を芯材上に被覆することを特徴とする静電潜像現像用キャリアの製造方法。

【0016】(5) 上記反応に際し、少量の水か、水に水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒を添加して架橋結合を促進することを特徴とする上記(4)記載の静電潜像現像用キャリアの製造方法。

【0017】(6) 上記(1)～(3)のいずれか1つに記載のキャリアと、トナーとからなる静電潜像現像剤。

(7) カラートナーを使用したことを特徴とする上記(6)記載の静電潜像現像剤。

【0018】(8) 現像剤担持体上の現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法に

おいて、上記(6)又は(7)記載の現像剤を用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

【0019】

【発明の実施の態様】本発明に用いる一般式(1)で示されるポリカーボネート化合物は、その構造がキャリアの芯材表面と架橋反応を起こし、強固な被膜が形成されるため、従来にはない密着性を有し、かつ、表面に配向されるポリカーボネート骨格が低表面エネルギー性で、かつ耐磨耗性、耐衝撃性を有しているため、トナーに対する優れた耐汚染性を有し、その結果、環境依存性の少ない、長時間連続使用に耐える静電潜像現像用キャリアの提供を可能にした。そして、環境の変化に対しても画像のムラやカブリのない良好な画像を形成できる方法の提供を可能にした。

【0020】本発明で使用するポリカーボネート化合物は、上記一般式(1)で表されるものであり、具体的には、下記の表1～7に記載のものを挙げることができる。

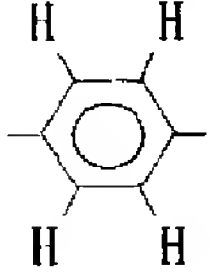
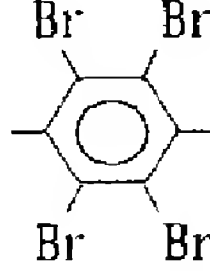
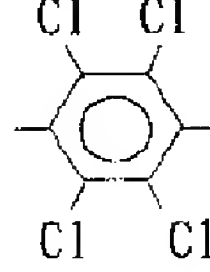
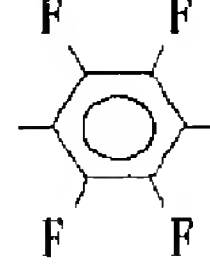
【0021】

【表1】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
1	$-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
2	$-(CH_2)_6-$	$-(CH_2)_5-$	$-C_2H_5$
3	$-(CH_2)_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	$-(CH_2)_2-$	$-CH_3$
4	$-(CH_2)_4-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
5	$-\underset{\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH- \\ \\ CH_3 \end{array}}{CH_2}-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	$-C_3H_7$
6	$-(CH_2)_2-\underset{\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH- \\ \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	$-(CH_2)_2-$	$-CH_3$

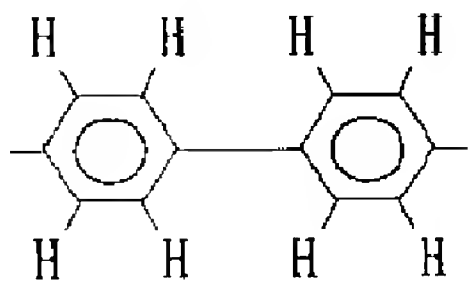
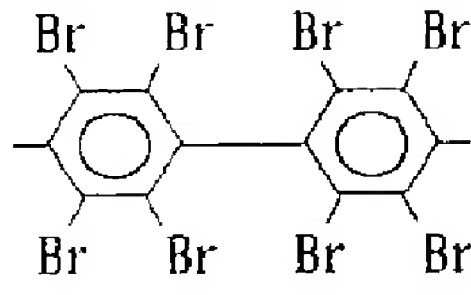
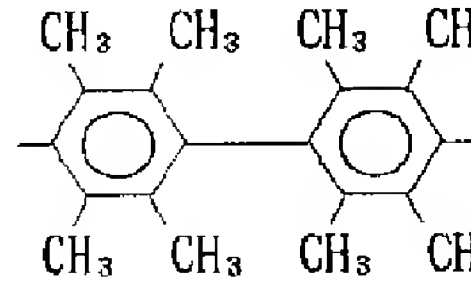
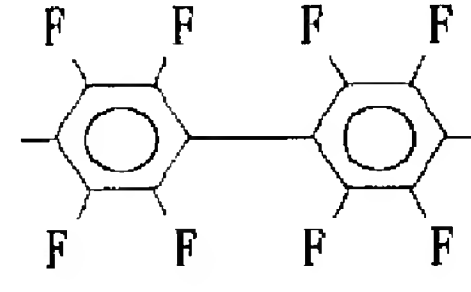
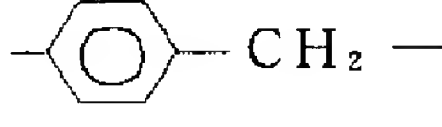
【0022】

【表2】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
7	$\text{H} \quad \text{H}$  $\text{H} \quad \text{H}$	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
8	$\text{Br} \quad \text{Br}$  $\text{Br} \quad \text{Br}$	$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
9	$\text{Cl} \quad \text{Cl}$  $\text{Cl} \quad \text{Cl}$	$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
10	$\text{F} \quad \text{F}$  $\text{F} \quad \text{F}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	$-CH_3$

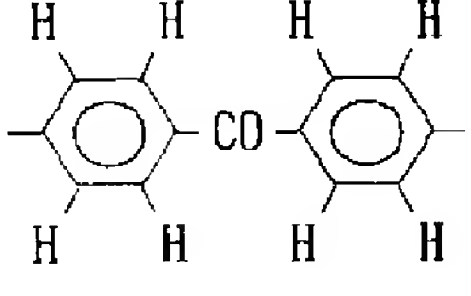
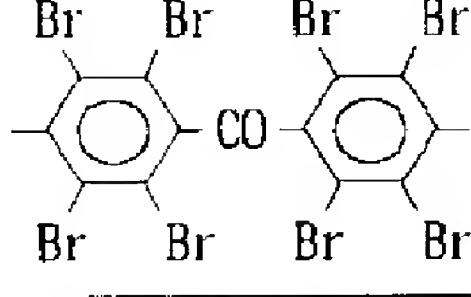
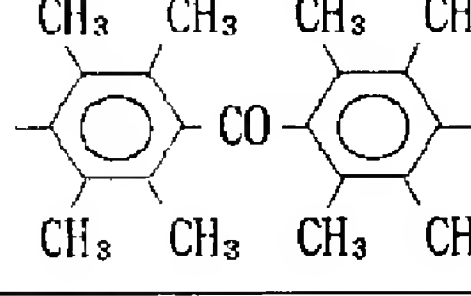
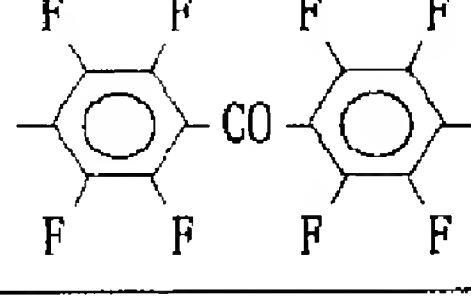
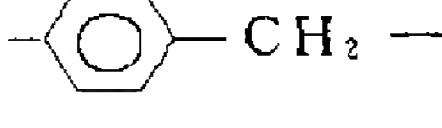
【0023】

【表3】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
1 1		$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
1 2		$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
1 3		$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
1 4			$-CH_3$

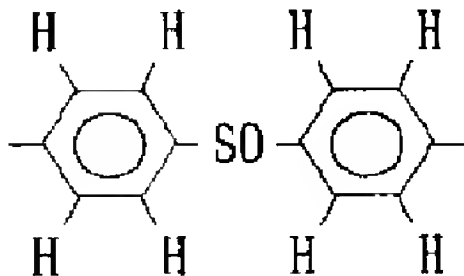
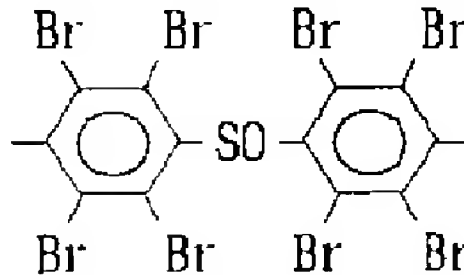
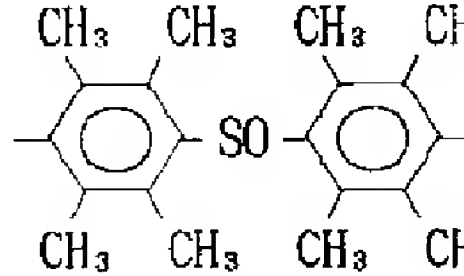
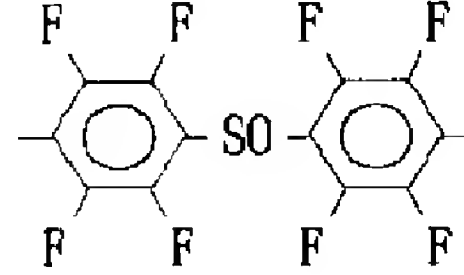
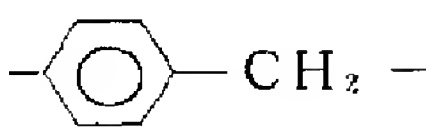
【0024】

【表4】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
1 5		$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
1 6		$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
1 7		$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
1 8			$-CH_3$

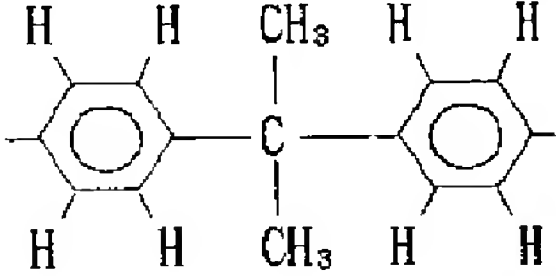
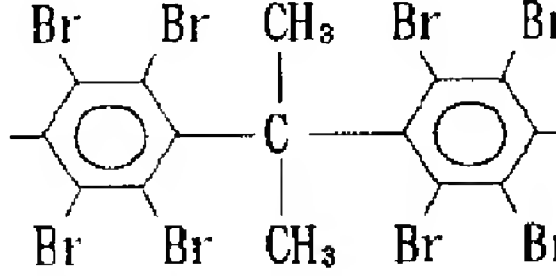
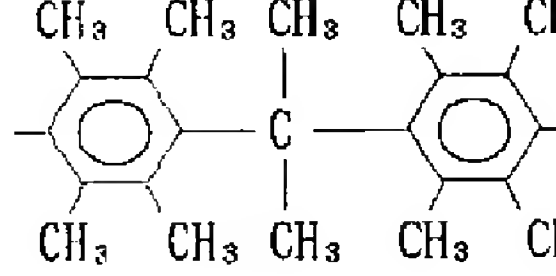
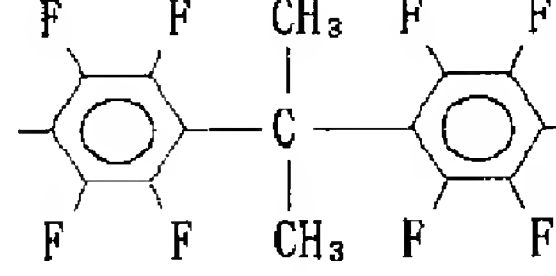
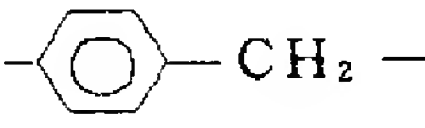
【0025】

【表5】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
19		$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
20		$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
21		$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
22			$-CH_3$

【0026】

【表6】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
23		$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
24		$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
25		$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
26			$-CH_3$

【0027】

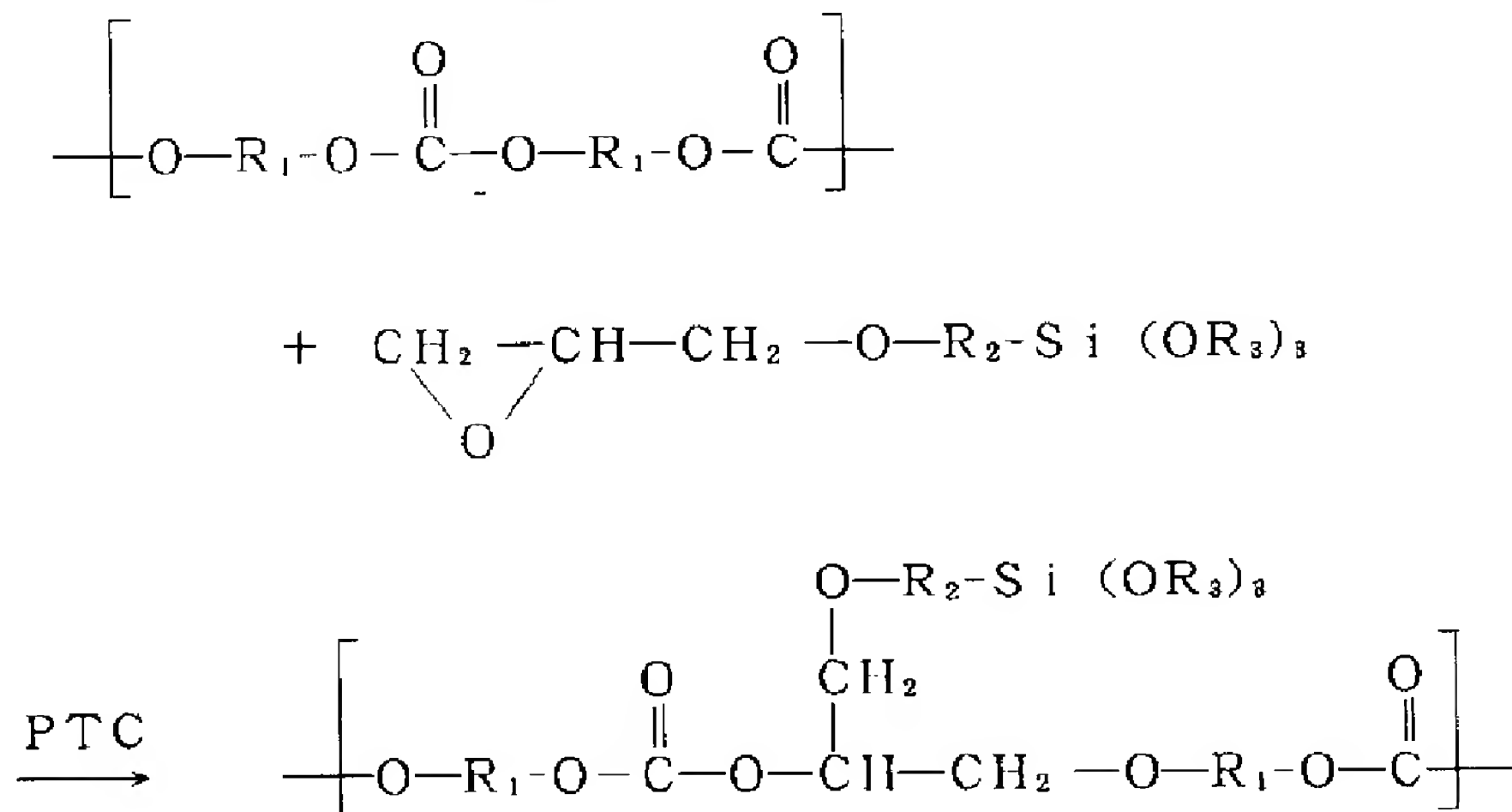
【表7】

構造No	R ₁	R ₂	R ₃
27		$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$
28		$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
29		$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$
30			$-CH_3$

【0028】本発明で使用するポリカーボネート化合物は、次の反応式により合成することができる。（” J. A ppl. Poly. Sci. Vol.56, pp1 ~8 (1995)” 参照）

【0029】

【化4】



R₁ : 2価のアルキレン基、アリール基
 R₂ : 炭素数1～5の2価のアルキレン基
 R₃ : 炭素数1～3のアルキル基
 PTC : 相間移動触媒

【0030】上記ポリカーボネート化合物の原料となるポリカーボネート樹脂としては、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリビスフェノールAカーボネート、ポリビフェニルカーボネート、ポリビフェニルスルホンカーボネート、ポリフェニルカーボネート、ポリベンゾフェノンカーボネート、ポリパーブプロモフェニルカーボネート、ポリパーフルオロフェニルカーボネート、ポリビ

スフェノールAFカーボネートなどを挙げることができる。

【0031】上記のポリカーボネート化合物を合成するために使用されるグリシジルオキシ基含有シランカップリング剤は、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリメト

キシシラン、グリシジルオキシメチルトリメトキシシラン、4-(グリシジルオキシ)ベンジルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0032】ところで、上記のポリカーボネート化合物は、上記グリシジルオキシ基含有シランカップリング剤を、原料となるポリカーボネート樹脂とともに、この樹脂を溶解する有機溶媒中で相間移動触媒を用いて反応させ合成する。ポリカーボネート樹脂を合成するために使用する相間移動触媒としては、クラウンエーテル誘導体、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩などの化合物、具体的には、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ*n*-ブチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムフロリド等の第4級アンモニウム塩や、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド等の第4級ホスホニウム塩、12クラウン4-エーテル等のクラウンエーテル類を挙げることができる。

【0033】また、原料となるポリカーボネート樹脂を溶解する有機溶媒としては、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トルエン、アセトン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルフォルムアミドなど、グリシジルオキシ基含有シランカップリング剤が反応しないもので、原料となるポリカーボネート樹脂を溶解する有機溶媒であれば、その種類を問わず使用することができる。

【0034】本発明で使用される芯材は、公知の磁性材料を用いることができる。具体的には、鉄粉や、マグネタイト、フェライトなどの磁性酸化物粒子、また、これらの粉末を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に分散した分散粒子を挙げることができ、これらを単独で使用することも併用することもできる。また、鉄粉や、マグネタイト、フェライトなどの磁性酸化物粉末を分散する熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の具体例としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などを挙げることができる。

【0035】磁性粉分散型キャリアにおける磁性粉の平均粒径は、0.01~10 μ m、好ましくは0.05~5 μ mの範囲である。また、本発明の芯材の平均粒径は、10~500 μ mのものが用いられ、より好ましくは30~150 μ mのものが用いられる。

【0036】これらの芯材表面に上記ポリカーボネート化合物を被覆する方法としては、①芯材を被覆層形成用溶媒中に浸漬する浸漬法、②被覆層形成用溶液を芯材の表面に噴霧するスプレー法、③芯材を流動化空気中で浮遊させ、被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、④ニードルコーター中で芯材と被覆層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニードルコーター法などを挙げることができる。

【0037】なお、芯材表面に上記ポリカーボネート化合物を強固に架橋結合させるために、乾燥温度を30~250℃、好ましくは50~200℃の範囲に設定するのがよい。また、被覆に際し、少量の水若しくは蒸留水、又は、これらに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの塩基性触媒を加えたものを添加することにより、架橋結合を促進することが望ましい。

【0038】被覆層形成用塗布溶液に使用する溶剤は、前記ポリカーボネート化合物を溶解できるものであれば、その種類を問わず使用できる。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等を使用できる。なお、前記被覆層の膜厚は、通常0.1~10 μ m、好ましくは、0.1~5.0 μ mの範囲が適している。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する(構造No.1の化合物合成例)ポリエチレンカーボネート樹脂10.0g〔重量平均分子量(Mw)5万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の値〕と、グリシジルオキシ基含有カップリング剤として3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン1.0g(4.23mmol)を、ジクロロメタン100mlに溶解し、相間移動触媒としてテトラエチルアンモニウムブロミド0.05g(0.16mmol)を加え、ゆっくり加熱しながら、ジクロロメタンを除去し、内温が60℃となったところで、除去操作を終了し、その後24時間反応させた。

【0040】得られた反応生成物を一部採取し、石油エーテルに加えて析出した固形物をNMRで分析したところ、構造No.1の目的物であることが確認された。なお、〔化1〕式において、N:Y=1:1であり、N=570であった。残りの反応生成物はそのままキャリア被覆材として使用した。

【0041】(構造No.10の化合物合成例)化合物合成例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、ポリパーフルオロフェニルカーボネート樹脂〔重量平均分子量(Mw)7万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)値〕を用い、グリシジルオキシ基含有カップリング剤として4-(グリシジルオキシ)ベンジルトリメトキシシランを用いた以外は、化合物合成例1と同様に反応させ、構造No.10の目的物を得た(NMRで確認)。なお、〔化1〕式において、N:Y=1:1でありN=340であった。反応生成物はそのままキャリア被覆材として使用した。

【0042】(構造No.23の化合物合成例)化合物合成例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、ポリビスフェノールAカーボネート樹脂〔重量平均分子量(Mw)6万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)値〕と、グリシジルオキシ基含有カップリング剤として3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、化合物合成例1と同様に反応させ、構造No. 23の目的物を得た(NMRで確認)。なお、〔化1〕式において、N:Y=1:1であり、N=240であった。反応生成物はそのままキャリア被覆材として使用した。

【0043】(構造No. 28の化合物合成例)化合物合成例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、ポリビスフェノールAカーボネート樹脂〔重量平均分子量(Mw)8万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)値〕と、グリシジルオキシ基含有カップリング剤として3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、化合物合成例1と同様に反応させ、構造No. 28の目的物を得た(NMRで確認)。なお、〔化1〕式において、N:Y=1:1であり、N=80であった。反応生成物はそのままキャリア被覆材として使用した。

【0044】〔実施例1〕構造No. 1のポリカーボネート樹脂をトルエンに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材として平均粒径50 μ mのマグネタイト粒子を用い、このマグネタイト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、ニードコーターにより80℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0045】〔実施例2〕構造No. 10のポリカーボネート樹脂をメチルエチルケトンに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材として平均粒径50 μ mのCu-Zn系フェライト粒子を用い、このフェライト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、さらに、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して1.0重量部の蒸留水を加えてニードコーターにより100℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0046】〔実施例3〕構造No. 14のポリカーボネート樹脂をテトラヒドロフランに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材としてポリウレアにマグネタイト粉末(平均粒径0.5 μ m、80重量%)を分散した平均粒径50 μ mの粒子を用い、この分散粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、さらに、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して0.1重量%濃度の水酸化ナトリウム溶液を1.0重量部加え、ニードコーターにより100~120℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0047】〔実施例4〕構造No. 17のポリカーボ(測定用トナーの作製)

ネート樹脂をテトラヒドロフランに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材として平均粒径40 μ mのマグネタイト粒子を用い、このマグネタイト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、ニードコーターにより100℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0048】〔実施例5〕構造No. 20のポリカーボネート樹脂をジメチルフォルムアミドに固形分重量が10%となるように溶解しキャリアの芯材として平均粒径40 μ mのマグネタイト粒子を用い、このマグネタイト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加しニードコーターにより150℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0049】〔実施例6〕構造No. 23のポリカーボネート樹脂をトルエンに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材として平均粒径50 μ mのマグネタイト粒子を用い、このマグネタイト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、ニードコーターにより100℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0050】〔実施例7〕構造No. 28.のポリカーボネート樹脂をトルエンに固形分重量が10%となるように溶解し、キャリアの芯材として平均粒径50 μ mのマグネタイト粒子を用い、このマグネタイト粒子100重量部に対し、固形分重量が1.2重量部になるように前記ポリカーボネート樹脂溶液を添加し、ニードコーターにより90℃でコーティング及びキャリングを行い、膜厚0.25 μ mのコートキャリアを得た。

【0051】〔比較例1〕実施例2において、ポリカーボネート樹脂を出発原料であるポリパーフルオロフェニルカーボネート樹脂〔重量平均分子量(Mw)7万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)値〕を用いた以外は、実施例2と同様に処理を行い、シランカップリング剤を挿入しないキャリアを得た。

【0052】〔比較例2〕実施例6におけるポリカーボネート樹脂の代わりに、ポリビスフェノールAカーボネート樹脂〔重量平均分子量(Mw)6万、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)値〕を用い、芯材に用いた平均粒径50 μ mのCu-Zn系フェライト粒子を3-アミノプロピルトリメトキシシランでコーティングして用いた以外は、実施例6と同様に処理を行い、キャリアを得た。

【0053】

線状ポリエステル樹脂

1 0 0 重量%

(テレフタル酸/ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル; $T_g = 62^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 4$ 千、 $M_w = 3.5$ 万、酸価 = 12、水酸価 = 25)

マゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド 57)

3 重量%

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級し、 $d_{50} = 8 \mu\text{m}$ のマゼンタトナー粒子を得た。

【0054】(評価) 実施例及び比較例で得たキャリア 100 重量部に対して上記のマゼンタトナー 8 重量部を混合して現像剤を調整し、電子写真複写機 (富士ゼロッ

クス社製、A-Color 630) に適用してコピーテストを行った。その結果を表 8 に示した。なお、表 8 中、帯電量は、CSG (チャージ・スペクトログラフ法) の画像解析による値である。

【0055】

【表 8】

	初期画像 (中温中湿)		10 枚複写後のトナー帯電量 ($\mu\text{C/g}$)			1 万枚複写後の トナー帯電量 ($\mu\text{C/g}$) 中温中湿	1 万枚複写後のキャリア 表面の電子顕微鏡観察	
	カブリ	濃度ムラ	高温高湿	中温中湿	低温低湿		被膜の剥れ	トナー付着
実施例 1	なし	なし	-22.3	-23.6	-24.5	-22.5	なし	なし
実施例 2	なし	なし	-20.0	-20.7	-21.2	-20.1	なし	なし
実施例 3	なし	なし	-20.0	-21.5	-19.8	-20.1	なし	なし
実施例 4	なし	なし	-20.0	-22.0	-21.2	-21.1	なし	なし
実施例 5	なし	なし	-19.8	-21.7	-20.8	-20.1	なし	なし
実施例 6	なし	なし	-20.0	-20.7	-21.8	-20.1	なし	なし
実施例 7	なし	なし	-19.8	-21.7	-20.8	-20.1	なし	なし
比較例 1	発生	発生	-19.3	-18.5	-20.4	-14.1	有り	有り
比較例 2	なし	なし	-18.3	-21.0	-23.7	-15.2	有り	有り

【0056】表 8 から明らかなように、実施例のキャリアを用いた現像剤は、すべてカブリ、濃度ムラのない画像が得られた。これらの画像は、画像濃度も 1.3 前後と安定しており、環境変動に対しても安定なトナー帯電量を示した。さらに、キャリア被覆材剥がれについては、電子顕微鏡で複写 1 万枚後のキャリア表面を観察したが、表 8 から明らかなように、キャリア被覆材剥がれは観察できず、かつ、キャリア表面への外添剤やトナー成分の付着も観察されなかった。

【0057】これに対して、比較例 1 のキャリアを用いた現像剤の場合は、濃度ムラがみられた。比較例 2 のキャリアを用いた現像剤の場合は、カブリ、濃度ムラのない画像が得られたが、トナー帯電量が低く、環境変動に対しても不安定であった。さらに、複写 1 万枚後のトナ

ー帯電量は比較例 1 及び 2 とともにかなり低下しており、複写 1 万枚後の比較例 1、比較例 2 のキャリア表面を電子顕微鏡観察すると、一部でキャリア被覆材の剥がれが観察され、かつ、キャリア表面への外添剤の埋め込み (トナー帯電量の低下として観測) やトナー成分の付着も観察された。

【0058】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、芯材に対する密着性に優れ、耐磨耗性、耐汚染性を有する静電荷現像用キャリアの提供を可能にし、また、環境が変化したり長時間連続で使用しても、安定した帯電付与能力を示し、画像のムラやカブリのない良好な画像の提供を可能にしたものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 堀内 一永
神奈川県南足柄市竹松 1600 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 向山 尚孝
神奈川県南足柄市竹松 1600 番地 富士ゼロックス株式会社内